

# 高圧力下における非晶質合金の構造変態と準安定結晶相の合成

著者	王 文 魁
号	608
発行年	1982
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11557">http://hdl.handle.net/10097/11557</a>

氏 名	Wang	Wen	Kui
	王	文	魁
授 与 学 位	工	学	博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 4 月 14 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項		
最 終 学 歴	昭和 35 年 8 月 哈爾濱工業大学金属材料（金相）工学科卒業		
学 位 論 文 題 目	高圧力下における非晶質合金の構造変態と準安定結晶相の合成		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真	東北大学教授 平野 賢一	
	東北大学教授 鈴木 謙爾	東北大学教授 増本 健	
	東北大学教授 岩崎 博		

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

最近、液体状態からの超急冷法の発達によって数多くの金属-非金属系の非晶質合金が製作されるようになり、それらは結晶体材料にはみられないすぐれた機械的、磁氣的及び化学的性質をもつことから、新しい材料として脚光を浴びつつある。非晶質状態は元来準安定状態であるから、加熱することにより結晶化変態をおこす。この変態過程は単純なものではなく、いくつかの準安定結晶相の出現を経て、安定状態である多相混合状態に到達する。結晶化に際しては、原子の移動、再配列がおこり、これらは拡散律速の過程であることが知られている。ところで、非晶質合金を高圧力下においたときに結晶化変態にどのような影響が現われるであろうか？ 非晶質状態は結晶状態に比べて密度が低いので、高圧力を加えることにより結晶化が促進されることが予想される。一方、体積の収縮は原子の拡散を不活発にするので、高圧力を加えれば結晶化が抑制されることも予想される。この他に、高圧力下で結晶化がおこるときは、原子充填率の高い結晶相が優先的に形成される傾向のあることも予想される。このような理由で非晶質合金の高圧力下における結晶化過程は常圧力下におけるものと著しく異なっていると考えられ、常圧力下では出現しない新しい結晶相が得られると期待される。しかしながら、非晶質合金に対する圧力効果の研究はいままでまったく行われていなかった。

本研究は金属-非金属系非晶質合金の中から、母金属の結晶構造の相違、構成原子の半径比、電

気陰性度の差などを考慮して6種の合金系、即ち、Fe-B, Fe-P-C, Ti-Si, Nb-Si, Co-B, Pd-Siを選び、高圧力下における結晶化過程を常圧力下の結晶化過程と比較しつつ調べるとともに、高圧力下の構造変態を利用して新しい準安定結晶相を合成する方法を確立することを目的として行った。そして、結晶化過程に対する高圧力の影響を系統的に解釈することを試みた。

## 第2章 実験方法

本研究で用いた非晶質合金試料の大部分は熔融紡糸法によって作製したリボン状のものである。高圧実験は100 kbarまでは主としてBridgman型アンビル装置を用いて行い、600-770 kbarでは軽ガス衝撃銃を用いて行った。これらの高圧装置内で加熱することにより、結晶化反応をおこさせたのち、合金試料を常温常圧にもどし、装置から取り出してX線回折法によってその結晶構造を調べた。試料内の元素分布を調べるためX線マイクロアナライザーによる分析を行い、また一部の試料について交流帯磁率法による超電導転移点の測定、ファラデー法による磁化の測定も行った。

## 第3章 非晶質Fe-B及びFe-P-C合金の高圧力下における変態

Fe-B合金系については常圧力下における時間-温度-変態図の研究がなされていなかったので、Fe-17 at % B合金につき実験を行った。それによると400℃において非晶質相からまずbcc構造で少量のBを含むFe(以後これをFe(B)と表わす)が析出し、次にDO<sub>6</sub>型構造の準安定Fe<sub>3</sub>B相が出現する。高圧力を加えると、結晶化の温度が上昇し、50 kbarでは470℃、100 kbarでは500℃において変態がおこることがわかった。そして出現する結晶相の順序が逆転し、Fe<sub>3</sub>Bが先行し、次にbcc-Fe(B)がこれに続くようになる。Fe-20 at % B合金の場合は100 kbarでFe<sub>3</sub>Bの形成がとくに優先し、ほぼ単相状態が実現した。Fe-14 at % B合金についての実験結果も高圧力下ではFe<sub>3</sub>Bが優先的に出現するようになることを示している。これらの構造変態の結果は、圧力が単に結晶化温度を変化させるのみならず、出現する結晶相の構造も支配することを示す。

元来Fe<sub>3</sub>Bは常圧力下の平衡状態図には存在しない相であるが、これが高圧力下で優先的に形成されるのは、その構造の充填率が比較的高いことと、原子配列が非晶質状態の局所的原子配列と類似しているので、結晶化に際しての原子の再配列が容易であるためと考えられる。

圧力を600 kbarまで上げたが結晶相の出現様式は100 kbarにおける様式と大差はなかった。

非晶質相から析出するbcc-Fe(B)の格子定数は圧力の増加とともに少しずつ増加し、Fe中のBの固溶濃度が増加したことを示している。

Fe<sub>3</sub>Bの形成の活性化エネルギーを求めてみると、Fe-17 at % B合金の場合、常圧力下では53 kcal/molであるが、100 kbarでは100 kcal/molとなった。そして活性化エネルギーは合金中のBの濃度の増加とともに減少する。

高圧力下でFe<sub>3</sub>Bのほぼ単相状態となった試料について磁化の温度変化を測定し、Curie温度が540℃、飽和磁化が164 emu/gの強磁性体であることを確めた。

Fe-13 at % P-7 at % C合金に対する実験結果はFe-B合金の場合と似ており、加圧によってbcc-Fe(P, C)の出現が抑えられ、Fe<sub>3</sub>Bと同型構造のFe<sub>3</sub>Pと、さらにDO<sub>11</sub>型構造のFe<sub>3</sub>Cが

優先的に出現するようになる。これら2つの構造の原子配列は非晶質相における局所的原子配列と類似しており、 $\text{Fe}_3\text{B}$ の優先出現と同様の事情にある。

#### 第4章 非晶質 Ti-Si 合金の高圧力下における変態

Suryanarayana らによれば、常圧力下における非晶質 Ti-Si 合金の結晶化過程は、はじめに  $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  が析出し、ついで  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  が出現し、そして  $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  は hcp 構造に変る。

Ti-20 at % Si 合金を 100 kbar の圧力下において結晶化させたところ、Fe-B 合金の場合とは異なって、結晶化温度が 20 °C だけ低下した。そして出現する結晶相は多量の Si を含む  $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  固溶体となった。この相は広い温度領域にわたって形成され、その格子定数は 3.168 Å であり、このことから Si は Ti の体心立方格子中に置換型で固溶していると考えられる。X線マイクロアナライザーの分析結果によれば、 $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  固溶体の組成は非晶質相の組成と同じであり、したがって、これは Ti-Si の過飽和固溶体であると判断される。約 700 °C の温度では、高圧力下でも  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  が出現し、 $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  固体中の Si の濃度は減少する。

600 kbar の高圧力下においても、出現する結晶相は  $\text{bcc}$  構造の  $\text{Ti}(\text{Si})$  過飽和固溶体であり、hcp 構造の固溶体あるいは他の最密型構造への変態は生じなかった。

原子間ポテンシャル模型を用いて  $\text{bcc-Ti}(\text{Si})$  固溶体の格子定数の計算を試みたが、それによると、20 at % Si の組成においては  $a = 3.20 \text{ \AA}$  であり、この値は実験値と大体一致している。

高圧力下において  $\text{bcc}$  構造の置換型固溶体が形成されるのは、hcp-Ti の構造は軸比が理想値よりはずれており、最密型構造でないため密度が低く、同じことが  $\text{Ti}(\text{Si})$  固溶体でも成立するとして説明できる。

Ti-Si 固溶体の Si の固溶度の圧力変化から 1 mol の Si が  $\text{bcc-Ti}$  に固溶するときの体積変化は  $-1.9 \text{ cm}^3$  と求められた。

#### 第5章 高圧力下における非晶質 Nb-Si 合金の変態と $\text{A15-Nb}_3\text{Si}$ の合成

A15 型構造の  $\text{Nb}_3\text{Si}$  は常圧力下では存在しない化合物であるが、この物質の超電導特性は15年前から注目され、多くの方法によってこれを合成しようとする試みがなされてきた。

本研究では高圧実験を行う前に、原子間ポテンシャル模型を用いて A15 型構造の安定性を支配している条件を調べてみた。それによると、A15 化合物を  $\text{A}_3\text{B}$  で表わした場合、A-A 原子間相互作用パラメータと A-B 原子間相互作用パラメータがともに一定の範囲に入っている必要があることが導かれるが、 $\text{Nb}_3\text{Si}$  の場合、A-A 原子間相互作用が弱すぎる結果となり、A15 型構造が安定にならないと予想された。

しかしながら、圧力を加えれば、原子間相互作用の大きさが変化し、この条件が満たされる可能性がある。そこでまず常圧力下で安定な  $\text{Ti}_3\text{P}$  型構造の  $\text{Nb}_3\text{Si}$  化合物を出発物質として、高温高圧に保持することにより、A15 型構造への変態を起させるための実験を行った。しかし、この方法では A15 相を得ることができなかった。このことは結晶相から A15 相への転移は実際上困難で、出発物質を非晶質相に変える必要のあることを示している。

増本らの非晶質Nb-Si合金の常圧力下の結晶化変態の研究結果によれば、はじめにTi<sub>3</sub>P型Nb<sub>3</sub>Siが出現し、次にbcc構造のNbが出現する。一定の条件下ではA15相が少量出現することもあるが、それは直ちにTi<sub>3</sub>P型Nb<sub>3</sub>Siになってしまう。

ところが、100kbarの高圧力下においては結晶化温度の上昇がみられ、Nb-19at%Si合金の場合、650-700℃では体心正方構造の過飽和固溶体が出現する。700℃から800℃の温度範囲ではA15相が出現する。その回折線は従来の他の研究で報告されているA15相からのものに比較し、はるかに鋭く、結晶性が良いことを示している。X線マイクロアナライザーの分析によれば、A15型構造は試料中に均一相として存在していることが分った。この構造の格子定数は5.155 Åであり、定比組成より過量に存在するNb原子はSi原子の席を統計的に置換しているとしてX線回折強度を説明することができる。Nb-24at%Si合金の場合にも単相状態のA15型構造が形成され、その格子定数は $a = 5.120 \text{ Å}$ である。圧力をさらに上げて600kbarにすると、もはやA15相は出現せず、fcc構造の過飽和固溶体が形成される。その格子定数は4.049 Åである。

100 kbarで形成されたA15型構造を持つ試料の超電導特性を測定したところ、転移は鋭く、試料の良質性を示した。転移温度は19 at%Siで3.4 K、24 at%Siで8.9 Kであった。上部臨界磁場の温度係数はそれぞれ15 kOe/K及び14 kOe/Kであった。従来の測定は多相混合状態のA15相について行われたものであり、本研究の結果はA15型Nb<sub>3</sub>Siについての信頼できるデータを提供している。

高圧力下でA15相が優先的に形成されるのは次のように説明できる。非晶質Nb-Si合金の構造はNb<sub>3</sub>Siで表わされる歪んだ8面体型の準分子の無秩序詰め込みとして記述でき、これと同じ準分子単位はA15及びTi<sub>3</sub>P型構造にも含まれている。結晶化はこれらの準分子を核として進行するが、高圧力下では原子充填率の高いA15相の形成に導かれるのである。しかし、600kbarの高圧力下では結晶化に際しての原子の再配列規則化が抑えられ、非晶質相は最密充填型過飽和固溶体に転移する。なお、100kbarで温度が低い場合、体心正方構造の固溶体が出現するのは規則化実現のための原子の熱エネルギーが不足であるためと考えられる。

Nb-Si系は圧力効果が段階的に明瞭に現われる例であるといえよう。

## 第6章 非晶質Co-B及びPd-Si合金の高圧力下における変態

非晶質Co-20at%B合金は常圧力下ではDO<sub>11</sub>型構造のCo<sub>3</sub>Bとfcc構造のCoに分解するが、770kbarでは単相のCo<sub>3</sub>Bが形成されるようになる。

非晶質Pd-20at%Si合金の場合は、常圧力下の分解型結晶化が抑えられ、600kbarの圧力下では複雑な構造を持つMS-II相が優先的に形成されるようになる。

## 第7章 圧力効果の考察と準安定結晶相の合成

以上6種類の非晶質合金に対する実験結果をまとめてみると圧力効果は合金によって異なっているように見える。しかし圧縮率の差を考慮に入れば、例えばTi-Si合金では100kbarがすでに他の合金に対する600kbar程度の圧力と同じ効果を与えるので、高圧力下の結晶化に対し次のよう

な系統的解釈が可能になる。

常圧力下における非晶質合金の結晶化は一般に組成の変動を伴い、分解型の反応であるが、これに対する圧力の影響は3つの段階をとって現われる。その第1は原子の拡散が抑えられ、結晶化温度が上昇する段階である。Fe-17at%B, Fe-14at%B, Fe-13at%P-7at%C, Co-20at%B, Pd-20at%Siの100kbarでの実験事実がそれであり、温度が上昇しても依然として分解型の結晶化過程が生じている。圧力が上がると第2段階に入り、拡散は一層抑圧され、非晶質合金と組成のあまり異なる化合物が形成されるようになる。100kbarにおけるFe-20at%B, Nb-19at%Si, Nb-24at%Si, 600kbarにおけるPd-20at%Si, 770kbarにおけるCo-20at%Bで観察されたことがそれである。さらに圧力が上がると第3段階に到り、単体非晶質相の結晶化と似た相変態が生じ、過飽和固溶体となる。100および600kbarでのTi-20at%Si, 600kbarでのNb-22at%Siの実験事実がそれである。つまり、常圧力下での結晶化の過程が拡散律速型であったのに対して、高圧力下では次第に非拡散型に変わり、充填率の高い結晶相が現われる。化合物が形成されるのは原子の規則化のための易動度がある程度残っているときであり、過飽和固溶体になるのはこの易動度が非常に小さくなったときである。

高圧力下で非晶質合金から形成される結晶相の構造は常圧力下で存在しない高密度の化合物、あるいは常圧力下よりは溶質濃度の著しく大きい固溶体であり、またNb-Si系のように母金属の構造とは異なる構造の固溶体までが現われる。新しい結晶相を高圧力下で合成するには、従来は成分元素を目的の組成比に混合して加熱する方法、あるいは常圧力下での安定な結晶相を加熱して変態させる方法がとられていたが、これらの方法では合成した材料の組成均一性がわるく、変態反応が不完全であることが多い。これに対して本研究で行ったような非晶質合金を出発材料として加圧加熱する方法では、成分原子はすでに均一に混合しており、しかも非晶質状態は元来が不安定状態であるので、変態の際してのエネルギー障壁が低く反応が速い。したがって、非晶質合金の高圧加熱法は準安定結晶相を合成するための新しい有利な方法であり、今後の発展が期待される。

## 第8章 総 括

この章では、本論文で明らかにしたことを総括する。

## 審 査 結 果 の 要 旨

近年、液体状態からの超急冷技術の進歩によって多くの合金系の非晶質相が得られるようになった。これらの非晶質相は、加熱により結晶化をおこし、多くの場合、多相混合状態に分解する。しかし、従来の結晶化過程の研究は、常圧力下に限られており、高圧力下においてはどのような影響が現われ、またその結果どのような結晶相が出現するかについては明らかではなかった。本論文はこの点に着目し、遷移金属-非金属系非晶質合金について5万気圧から77万気圧下における結晶化過程に関する研究結果をまとめたもので、全編8章より成る。

第1章は序論であり、従来の研究を概観し、本研究の意義と目的を述べている。第2章は実験方法の記述である。

第3章はFe-BおよびFe-P-C合金についての圧力効果を述べたもので、加圧によって結晶化が抑制され、優先的に出現する結晶相が、それぞれDO<sub>6</sub>型Fe<sub>3</sub>BおよびDO<sub>6</sub>型Fe<sub>3</sub>PとDO<sub>11</sub>型Fe<sub>3</sub>Cに変わることを見出している。

第4章ではTi-Si合金の非晶質相の結果を述べている。この合金は高圧力下では分解せず、20原子% Siを含む体心立方構造の過飽和固溶体となることを見出し、その格子定数を原子対ポテンシャル模型で説明している。

第5章はNb-Si合金についてA15型構造の化合物Nb<sub>3</sub>Siの高圧合成の結果を述べている。すなわち、結晶相を出発物質とした実験ではこの化合物の合成はできないが、非晶質相を出発物質とすれば10万気圧下の結晶化変態によりA15型構造が容易に形成されることを見出し、しかも鋭い超電導転移を示すことを明らかにしている。この結果は化学量論組成をもつNb<sub>3</sub>Siの新しい合成法として評価できる。さらに60万気圧下では、非晶質相は母金属とはまったく異なる面心立方構造の過飽和固溶体に変態することを報告している。

第6章ではCo-BおよびPd-Si合金について、高圧力下で複雑な構造をもつ化合物相がえられることを明らかにしている。

第7章では、実験結果を整理し、非晶質合金の高圧力下における結晶化過程を3段階に分けることを提案している。すなわち、第1段階では原子の拡散が抑えられるが結晶化過程は分解型であること、また第2段階では拡散が一層抑えられて非晶質相に似た化学的短範囲構造をもつ化合物が優先的に形成されること、さらに第3段階では結晶化は非分解型となり、過飽和固溶体が形成されることが提示されている。またこれらの構造変態を利用すれば、新しい準安定結晶相が合成できることを示唆している。

第8章は総括である。

以上要するに、本論文は高圧力下の非晶質合金の結晶化過程について顕著な圧力効果を見出し、非晶質相の安定性に関する有用な知見を加えるとともに、新しい金属化合物の合成法を提案したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。